



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11 Veröffentlichungsnummer:

0 293 744
A1

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 88108361.2

51 Int. Cl. 4: C07B 63/00

22 Anmeldetag: 26.05.88

23 Priorität: 01.06.87 DE 3718314

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
07.12.88 Patentblatt 88/49

84 Benannte Vertragsstaaten:
CH DE ES FR GB IT LI

71 Anmelder: BASF Aktiengesellschaft
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

72 Erfinder: Lamm, Gunther, Dr.
Heinrich-Heine-Strasse 7
D-6733 Hassloch(DE)

54 Verfahren zur Isolierung von aromatischen Sulfonsäuren aus wässriger Lösung oder Suspension.

57 Verfahren zur Isolierung von aromatischen Sulfonsäuren in Form der freien Säure oder in Form ihrer Alkalisalze aus wässriger Lösung oder Suspension, wobei man die wässrige Lösung oder Suspension, in der die aromatischen Sulfonsäuren oder ihre Alkalisalze enthalten sind, mit einem mit Wasser nicht oder nur begrenzt mischbaren organischen Lösungsmittel aus der Klasse der Alkohole, Ketone oder Carbonsäureester extrahiert, die organische Phase abtrennt, gegebenenfalls die darin enthaltenen freien aromatischen Sulfonsäuren in ihre Alkalisalze überführt und dann das organische Lösungsmittel entfernt.

EP 0 293 744 A1

Xerox Copy Centre

Verfahren zur Isolierung von aromatischen Sulfonsäuren aus wässriger Lösung oder Suspension

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Isolierung von aromatischen Sulfonsäuren aus wässriger Lösung oder Suspension durch Extraktion der wässrigen Lösung oder Suspension, in der die aromatischen Sulfonsäuren oder ihre Alkalisalze enthalten sind, mit einem mit Wasser nicht oder nur begrenzt mischbaren organischen Lösungsmittel aus der Klasse der Alkohole, Ketone oder Carbonsäureester, Abtrennung der organischen Phase und Entfernung des organischen Lösungsmittels.

Aromatische Sulfonsäuren besitzen im allgemeinen eine gute Wasserlöslichkeit und ihre Isolierung aus wässriger Lösung oder Suspension bereitet daher häufig Schwierigkeiten. Dieses Problem tritt insbesondere bei der Synthese von aromatischen Sulfonsäuren auf. Üblicherweise werden diese Sulfonsäuren durch Sulfonierung der entsprechenden aromatischen Verbindungen mit Schwefelsäure und/oder Oleum gewonnen, wobei nach beendeter Reaktion das Reaktionsgemisch auf Eis ausgetragen und gegebenenfalls mit Natronlauge abgestumpft wird. Nach herkömmlichen Methoden, d. h. durch Bildung der jeweiligen Natriumsulfonate oder auch von Betainen, gelingt es im allgemeinen jedoch nicht, die gewünschten aromatischen Sulfonsäuren quantitativ aus der wässrigen Lösung zu entfernen, wodurch einerseits die Ausbeute an Wertprodukt herabgesetzt und andererseits das Abwasser durch diese Sulfonsäuren kontaminiert wird.

Aus der DE-A-2 139 477 ist die Abtrennung von Paraffinsulfonsäuren aus einem wässrigen Sulfonierungsgemisch bekannt, wobei Alkohole, die mindestens 5 Kohlenstoffatome im Molekül aufweisen, als Extraktionsmittel dienen.

In diesem Fall weisen die zu isolierenden Komponenten aufgrund ihrer langen hydrophoben Alkylketten von vornherein eine gute Verträglichkeit gegenüber dem verwendeten Extraktionsmittel auf. Aufgrund ihrer anderen Molekülstruktur konnte aber von aromatischen Sulfonsäuren, deren Polarität bekannt ist, und insbesondere von solchen aromatischen Sulfonsäuren, die zusätzlich durch polare Gruppen substituiert sind, nicht erwartet werden, daß sie unter diesen Bedingungen extrahiert werden könnten.

Es war zu erwarten, daß dazu stärker polare Lösungsmittel notwendig sind. So wird in der FR-A-2 532 318 beschrieben, sulfonierte Triarylphosphine mittels Estern der Phosphorsäure, der Phosphonsäure oder der Phosphinsäure oder mittels Phosphinoxiden aus der wässrigen Phase zu extrahieren. Die dort genannten Extraktionsmittel sind jedoch stark toxisch und kommen für die industrielle Anwendung nicht in Betracht.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein Verfahren bereitzustellen, bei dem die voranstehend genannten Mängel auf einfache Weise behoben werden und das ohne großen zusätzlichen apparativen und sicherheitstechnischen Aufwand betrieben werden kann.

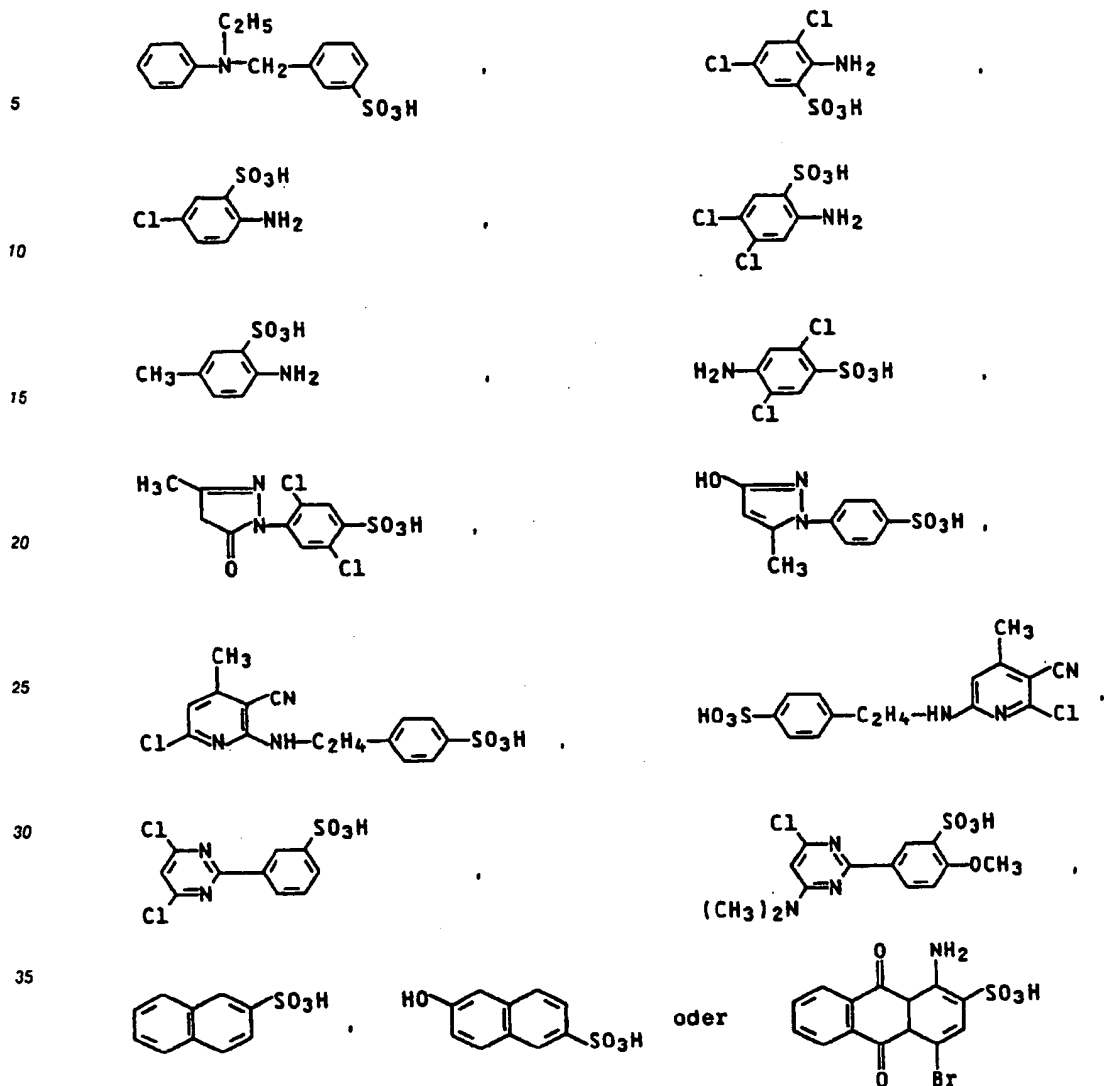
Es wurde nun gefunden, daß die Isolierung von aromatischen Sulfonsäuren in Form der freien Säure oder in Form ihrer Alkalisalze aus wässriger Lösung oder Suspension vorteilhaft gelingt, wenn man die wässrige Lösung oder Suspension, in der die aromatischen Sulfonsäuren oder ihre Alkalisalze enthalten sind, mit einem mit Wasser nicht oder nur begrenzt mischbaren organischen Lösungsmittel aus der Klasse der Alkohole, Ketone oder Carbonsäureester extrahiert, die organische Phase abtrennt, gegebenenfalls die darin enthaltenen freien aromatischen Sulfonsäuren in ihre Alkalisalze überführt und dann das organische Lösungsmittel entfernt.

Aromatischen Sulfonsäuren, die im erfindungsgemäßen Verfahren isoliert werden, sind z.B. solche, die sich von Benzol ableiten. Sie tragen üblicherweise nur eine Hydroxysulfonylgruppe. Der Benzolkern kann dabei ein- oder mehrfach substituiert und/oder benzoanelliert sein.

Geeignete Substituenten sind beispielsweise Halogen, Hydroxy, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Nitro, Amino, C₁-C₄-Mono- oder Dialkylamino, Pyrrolidino, Piperidino, Morpholino, Piperazino, (N-C₁-C₄-Alkyl)piperazino, C₁-C₄-Dialkylaminomethyl, 2-(C₁-C₄-Dialkylamino)ethyl, (N-C₁-C₄-Alkyl-N-phenylamino)methyl, 2-(N-C₁-C₄-Alkyl-N-phenylamino)ethyl (in den beiden letztgenannten Fällen kann die an der Aminogruppe befindliche Phenylgruppe weiterhin beispielsweise durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiert sein), 5-(C₁-C₄-Alkyl)pyrazol-3-on-1-yl, 3-(C₁-C₄-Alkyl)pyrazol-5-on-1-yl oder 2-[3- oder 5-Cyano- oder -carbamoyl-4-(C₁-C₄-alkyl)-6-halogenpyridin-1-ylamino]ethyl.

Für den Fall, daß der Benzolring noch benzoanelliert ist, sind insbesondere das Naphthalin-, Anthracen- oder Phenanthrensystem zu nennen. Die genannten mehrkernigen Systeme können außerdem die obengenannten Substituenten tragen. Im Falle der Anthracensysteme sollen auch die Anthrachinone mit umfaßt werden.

Beispielhaft seien die folgenden Sulfonsäuren genannt:



40 Unter den Alkalisalzen sind die Lithium-, Natrium- oder Kaliumsalze zu verstehen, wobei die Natriumsalze bevorzugt sind.

Als Extraktionsmittel für das erfindungsgemäße Verfahren dienen organische Lösungsmittel aus der Klasse der Alkohole, Ketone oder Carbonsäureester, die mit Wasser nicht oder nur begrenzt mischbar sind.

Beispielhaft seien die folgenden Lösungsmittel genannt:

45 Alkohole: C₄-C₁₀-Alkanole oder C₅-C₇-Cycloalkanole, z. B. Butanol, Isobutanol, sec-Butanol, Pentanol, Isopentanol, sec-Pentanol, Hexanol, 2-Ethylhexanol, Cyclopentanol, Cyclohexanol, 4-Methylcyclohexanol oder Cycloheptanol

Ketone: C₄-C₈-Alkanone oder C₅-C₇-Cycloalkanone, z. B. Methylethylketon, Diethylketon, Diisopropylketon, Di-n-propylketon, Methylisopentylketon, Cyclopentanon, Cyclohexanon oder Cycloheptanon.

50 Carbonsäureester: C₁-C₈ Alkylester der Essigsäure, Methoxyessigsäure oder Propionsäure oder cyclische Ester, z. B. Essigsäureethylester, Essigsäurebutylester, Methoxyessigsäureethylester, Propionsäureethylester oder γ -Butyrolacton.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise mit Alkoholen, C₄-C₈-Alkanonen oder Carbonsäureestern, die insgesamt bis zu 10 Kohlenstoffatome aufweisen, als Extraktionsmittel durchgeführt. Insbesondere die Verwendung von C₄-C₈-Alkanolen ist bevorzugt. Besonders hervorzuheben sind dabei Butanol, Pentanol und insbesondere Isobutanol.

Zweckmäßig führt man das erfindungsgemäße Verfahren so durch, daß man die wässrige Lösung oder Suspension, die die aromatische Sulfonsäure oder ihr Alkalisalz enthält, mit dem organischen Lösungsmittel

versetzt und bei einer Temperatur von 0 bis 100° C, vorzugsweise 15 bis 90° C, über einen Zeitraum von 5 bis 60 Minuten, vorzugsweise 5 bis 30 Minuten, rührt.

Nach Beendigung der Rührphase erfolgt eine Phasentrennung. Die organische Phase (in der Regel leichter) wird abgetrennt und auf an sich bekannte Weise, z. B. durch Destillation, gegebenenfalls unter vermindertem Druck, oder durch Trocknen im Schaufeltrockner vom organischen Lösungsmittel befreit. Das Zielprodukt fällt dabei in fester Form, in wäßriger Lösung oder als Suspension an. Das organische Lösungsmittel kann zurückgewonnen und erneut zur Extraktion verwendet werden.

Das Gewichtsverhältnis von Sulfonsäure (bzw. deren Alkalisalz) zu organischem Lösungsmittel beträgt beim erfindungsgemäßen Verfahren z.B. ca. 1:1 bis 1:5, vorzugsweise 1:1 bis 1:3.

Um Verluste des organischen Extraktionsmittels zu vermeiden oder gering zu halten, ist es bei Verwendung von begrenzt wasserlöslichen Extraktionsmitteln, z. B. Isobutanol, vorteilhaft, die Extraktion mit einer wässrigen Lösung oder Suspension vorzunehmen, die gesättigt an Natriumchlorid oder Natriumsulfat ist.

Vorteilhaft können wässrige Reaktionsgemische, wie sie bei der Aufarbeitung von Sulfonierungsreaktionen an Aromaten anfallen, mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens extrahiert werden.

Für den Fall, daß die Sulfonsäuren in Form ihrer Alkalisalze, insbesondere als Natriumsalz, leichter extrahierbar sind als die freien Säuren, kann man die Bildung des Salzes in wässriger Lösung vornehmen und dieses anschließend der Extraktion unterwerfen. Es ist aber auch möglich, die Salzbildung nach Extraktion der freien Sulfonsäuren aus dem wässrigen Milieu direkt in der organischen Phase durch Zugabe der entsprechenden Alkalihydroxide oder Alkalicarbonate vorzunehmen.

In manchen Fällen, insbesondere bei einigen Natriumsulfonaten oder bei freien Sulfonsäuren, die in der Betainform vorliegen, kann es zur Ausbildung einer Suspension in der organischen Phase kommen. Dies ist aber nicht weiter hinderlich, da in diesem Falle die organische Phase als Suspension von der wässrigen Phase abgetrennt und in üblicher Weise aufgearbeitet wird.

Im allgemeinen ist es ausreichend, eine einmalige Extraktion der wässrigen Phase durchzuführen, um die aromatischen Sulfonsäuren in einer Ausbeute von 95 % und darüber aus der wässrigen Phase zu isolieren. In manchen Fällen kann es jedoch auch von Vorteil sein, eine zweimalige Extraktion vorzunehmen.

Das erfindungsgemäße Verfahren, das sowohl in kontinuierlicher, als auch in diskontinuierlicher Arbeitsweise durchgeführt werden kann, eignet sich nicht nur zur Extraktion von aromatischen Sulfonsäuren aus Reaktionsgemischen (bei deren Aufarbeitung), sondern ist generell für die Isolierung von aromatischen Sulfonsäuren oder deren Alkalisalze aus wässriger Lösung oder Suspension geeignet.

Das neue Verfahren erlaubt es, aromatische Sulfonsäuren oder deren Alkalisalze auf einfache Weise zu extrahieren, wobei die Konzentration der aromatischen Sulfonsäuren und insbesondere ihrer Alkalisalze im erfindungsgemäß zu verwendenden Extraktionsmittel erstaunlich hoch ist (bis zu ca. 50 Gew.%).

Die mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens isolierbaren aromatischen Sulfonsäuren sind z. B. wertvolle Zwischenprodukte für die Synthese von Farbstoffen.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern. Für den Fall, daß in den nachfolgend aufgeführten Formeln folgendes Strukturelement vorkommt



bedeutet dies, daß es sich um Isomerengemische handelt, bei denen dasjenige Isomere, das durch die Position von X formelmäßig charakterisiert ist, als Hauptkomponente vorliegt.

Beispiel 1

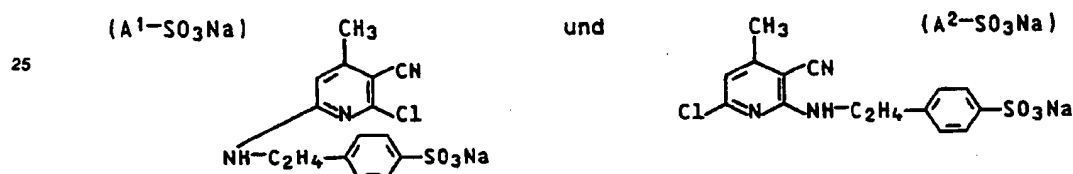
Ein Gemisch aus 190 g der Verbindungen A¹-H und 81,5 g der Verbindung A²-H



15 wurde unter Solekühlung bei 10 - 18° C in eine Mischung aus 300 g 96 gew.%iger Schwefelsäure und 500 g 24 gew.%igem Oleum eingetragen. Man rührte 8 Stunden bei 15 - 17° C und gab das Reaktionsgemisch dann auf 1600 g Eis und 300 g 50 gew.%ige Natronlauge. Danach versetzte man das entstandene Gemisch mit 500 ml Isobutanol, rührte 15 Minuten bei 35-50° C und ließ dann von der wäßrigen Phase absitzen. Nach 10 Minuten trennte man die Isobutanol-Phase ab und neutralisierte sie mit 94 g Natronlauge (50 gew.%ig) und 3 g Natriumcarbonat. Nach Einengen im Schaufeltrockner erhielt man 373,5 g eines kristallinen Pulvers das neben ca. 14,5 g Natriumsulfat insgesamt 359 g der Verbindungen A¹-SO₃Na und

20 A²-SO₃Na enthielt, wobei das Mischungsverhältnis gegebenüber den Einsatzstoffen unverändert war.

Die Sulfierungsprodukte haben die Formel

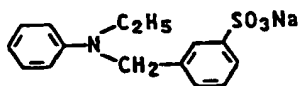


Das zurückgewonnene Isobutanol wurde erneut zur Abtrennung von A¹-SO₃H und A²-SO₃H eingesetzt. Durch eine zweite Extraktion ließen sich die geringen Restanteile von A¹-SO₃H und A²-SO₃H aus der wäßrigen, schwefelsauren Phase quantitativ entfernen.

Beispiel 2

211 g (N-Ethyl-N-phenyl)benzylamin wurden bei einer Temperatur unterhalb von 20° C in 500 g Oleum (24 gew.%ig) eingerührt. Dann steigerte man die Temperatur langsam auf ca 70° C, bis die Reaktion

40 beendet war. Das Gemisch wurde auf 1500 g Eis und 300 g 50 gew.%ige Natronlauge gegeben und mit 1000 ml Isobutanol überschichtet. Dann gab man unter Rühren soviel 50 gew.%ige Natronlauge hinzu, bis der pH-Wert des Gemisches im Bereich von 7 - 11 lag. Man rührte dann ca. 10 Minuten bei 40 - 70° C und trennte die wäßrige Phase danach ab. Die organische Phase wurde im Schaufeltrockner getrocknet. Man erhielt 306,5 g eines farblosen Pulvers der Formel



50 das zusätzlich noch ca. 10 g Kristallwasser und Spuren Natriumsulfat enthielt.

Als man das Reaktionsgemisch der Sulfonierungsreaktion auf 2000 g Eis (anstelle von 1500 g Eis) gab, erhielt man das Produkt auf ähnlich günstige Weise.

Man konnte die Isobutanol-Lösung von (N-Ethyl-N-phenyl)benzylaminsulfonsäure-Na-Salz aber auch

55 wie folgt aufarbeiten:

a) Man destillierte Isobutanol unter atmosphärischem Druck bis zu einer Temperatur von ca. 97° C ab, versetzte den öligen Rückstand mit 150 ml Wasser, destillierte weitere 100 ml Wasser/Isobutanol-Gemisch ab und enthielt eine mit Wasser verdünnbare Lösung des Wertproduktes. Diese Lösung konnte direkt zu Kupplungsreaktionen eingesetzt werden.

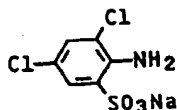
5 b) Andererseits konnte man die unter a) erhaltene konzentrierte isobutanolfreie Lösung auch mit 200 ml Wasser versetzen, auf 40° C abkühlen und mit Schwefelsäure auf einen pH-Wert im Bereich von ca. 0,5 - 1 ansäuern, so daß das Wertprodukt aus konzentrierter Lösung (Gesamtvolumen ca. 660 ml) in Form des Betains grobkristallin ausfiel. Es wurde dann wie üblich abgesaugt und getrocknet.

Die Ausbeute betrug 94 % der Theorie. Durch Wiederverwendung des Filtrates (als Vorlage zur Fällung nach der Sulfierung) konnte die Ausbeute auf über 98 % gesteigert werden.

Beispiel 3

15 162 g 2,4-Dichloranilin wurden bei Raumtemperatur in 200 g 5 gew.%igem Oleum gelöst. Dann erhitzte man das Gemisch auf 100° C und tropfte innerhalb von 1 Stunde 180 ml Chlorsulfonsäure bei 100 - 125° C hinzu. Anschließend steigerte man die Reaktionstemperatur auf 135 - 140° C und rührte 4,5 Stunden nach. Danach kühlte man auf 80° C ab und gab das Reaktionsgemisch auf 1500 g Eis und 300 g 50 gew.%iger Natronlauge. Das resultierende Gemisch wurde analog Beispiel 1 zweimal mit je 800 ml Isobutanol
20 extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und mit wäßriger Natronlauge neutralisiert. Nach dem Abdampfen von Isobutanol unterwarf man den Rückstand einer Wasserdampfdestillation, um nicht umgesetztes Ausgangsprodukt abzutrennen. Danach wurde der Rückstand auf Raumtemperatur abgekühlt und das ausgefallene Produkt der Formel

25



30 abgesaugt und getrocknet. Man erhielt 251 g eines farblosen Pulvers.

Beispiel 4

35 1 Mol (N-Ethyl-N-phenyl)benzylamin-3-sulfonsäure wurde analog Beispiel 2 hergestellt. Anstelle von Isobutanol verwendete man jedoch jeweils n-Butanol, Methylethylketon, Diethylketon, Essigsäurebutylester oder Cyclohexanon als Extraktionsmittel. Dabei ließ sich das Natriumsalz der (N-Ethyl-N-phenyl)benzylamin-3-sulfonsäure in ähnlicher Ausbeute extrahieren und nach Entfernen des jeweiligen Lösungsmittels in fester
40 Form isolieren.

Die in den folgenden Tabellen 1 - 3 aufgeführten Produkte lassen sich analog zu den in den voranstehenden Beispielen beschriebenen Arbeitsweisen isolieren. Bei den Beispielen Nr. 6, 7, 12, 13 und 27 erfolgte die Isolierung allerdings nicht im Rahmen einer Aufarbeitung des Reaktionsgemischs, sondern aus einer eigens bereiteten wäßrigen Lösung bzw. Suspension, die mit Schwefelsäure zusätzlich ange-
45 säuert wurde.

50

55

Tabelle 1

Nr.

R¹

R²

5

H

6

H

7

H

8

H

9

CH₃

C₂H₅

10

H

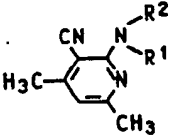
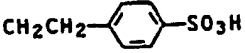
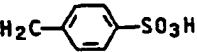
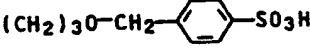
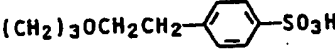
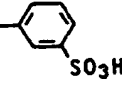
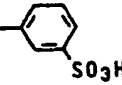
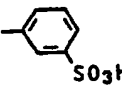
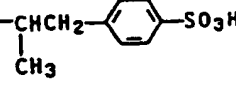
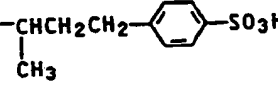
11

H

12

H

Tabelle 2

5			
10			
	Nr.	R ¹	R ²
15	13		H
	14		H
20	15		H
25	16		H
30	17		H
35	18		CH ₃
40	19		C ₂ H ₅
45	20		H
50	21		H

Anstelle der Cyanopyridine in den Tabellen 1 und 2 können jeweils auch die entsprechenden Carbamoyl-Verbindungen eingesetzt werden.

Tabelle 3

5	Nr.	Produkt
	22	<chem>CC1=CC=C(S(=O)(=O)O)C=C1</chem>
10	23	<chem>CC1=CC=C(S(=O)(=O)O)C=C1</chem>
15	24	<chem>NC1=CC(S(=O)(=O)O)=C(Cl)C(Cl)=C1</chem>
20	25	<chem>NC1=CC(S(=O)(=O)O)=C(Cl)C(C)=C1</chem>
25	26	<chem>NC1=CC(S(=O)(=O)O)=CC=C1-c2nc(Cl)cnc2</chem>
30		<chem>NC1=C(S(=O)(=O)O)C(=O)c2cc3c(c1)C(=O)c4ccccc4C(=O)c3cc2Br</chem>
35		<chem>NC1=C(S(=O)(=O)O)C(=O)c2cc3c(c1)C(=O)c4ccccc4C(=O)c3cc2</chem>
40	28	<chem>NC1=C(S(=O)(=O)O)C(=O)c2cc3c(c1)C(=O)c4ccccc4C(=O)c3cc2</chem>
45	29	<chem>CC1=CC(S(=O)(=O)O)=CC=C1-c2nc(Cl)c(Cl)cnc2</chem>
50	30	<chem>CC1=CC(S(=O)(=O)O)=CC=C1NC2=NC(C)=NC(Cl)=C2</chem>
55		

Fortsetzung Tabelle 3

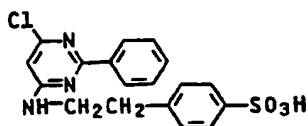
5

Nr.

Produkt

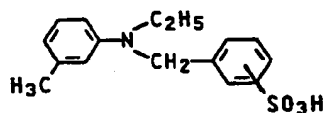
10

31



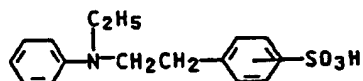
15

32



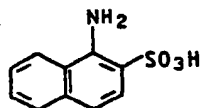
20

33



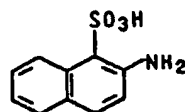
25

34



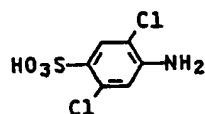
30

35



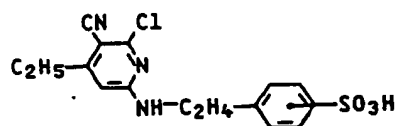
35

36



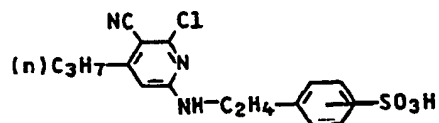
40

37



45

38



50

Ansprüche

55

1. Verfahren zur Isolierung von aromatischen Sulfonsäuren in Form der freien Säure oder in Form ihrer Alkalisalze aus wässriger Lösung oder Suspension, dadurch gekennzeichnet, daß man die wässrige Lösung oder Suspension, in der die aromatischen Sulfonsäuren oder ihre Alkalisalze enthalten sind, mit einem mit Wasser nicht oder nur begrenzt mischbaren organischen Lösungsmittel aus der Klasse der Alkohole,

Ketone oder Carbonsäureester extrahiert, die organische Phase abtrennt, gegebenenfalls die darin enthaltenen freien aromatischen Sulfonsäuren in ihre Alkalisalze überführt und dann das organische Lösungsmittel entfernt.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Extraktion mit einem Alkohol als Lösungsmittel durchführt.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Extraktion mit C₄-C₈-Alkanol als Lösungsmittel durchführt.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 88 10 8361

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
X	US-A-4 175 092 (P.M. BAKKER et al.) * Ansprüche *	1	C 07 B 63/00
X	DE-A-1 668 048 (HOECHST) * Ansprüche *	1-3	
X	EP-A-0 037 883 (CHEMISCHE WERKE HÜLS) * Ansprüche *	1-3	
D,X	DE-A-2 139 477 (SOCIETE NATIONALE DES PETROLES D'AQUITAINE) * Ansprüche *	1-3	
A	DE-A-2 205 300 (SANDOZ)		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			C 07 C 139/00 C 07 C 143/00 C 07 D 213/00
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
DEN HAAG		02-09-1988	VAN GEYT J.J.A.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P0403)